

Reference (7)

WPI Acc No: 1990-096216/199013

Block copolymer prep. for heat-shrinkable-films for bottle protection - contg. units comprising aromatic vinylic hydrocarbon and conjugated diene and opt. residue of coupling agent etc.

Patent Assignee: ASAHI CHEM IND CO LTD (ASAHI)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 002

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2049014	A	19900219	JP 89180284	A	19880811	199013 B
JP 93029645	B	19930506	JP 8479336	A	19840421	199321
			JP 89180284	A	19840421	

Priority Applications (No Type Date): JP 89180284 A 19880811; JP 8479336 A 19840421

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2049014	A	12		
JP 93029645	B	12	C08F-297/04	Div ex application JP 8479336 Based on patent JP 2049014

Abstract (Basic): JP 2049014 A

A block copolymer has a structure of (A) A - B - C, (B) A - B - C - A, (C) A - B - C - B - A, (D) B - A - C - B - A, (E) C - B - A - C - B - A, (F) A - C - B - A - C - B - A, (G) A - C - B - A - B - C - A, (H) (A - B - C)n+1 X, (I) (B - A - C) n+1 X, (J) (A - B - C - A)n+1 X, (K) (A - B - C - B - A)n+1 X, (L) (B - A - C - B)n+1 X or (M) (B - A - B - C)n+1 X where (A) is a polymer segment comprising an aromatic vinylic hydrocarbon and a conjugated diene in a wt. ratio of 90 : 10 - 100 : 0; (B) is a polymer segment comprising the same monomers in a wt. ratio of 75 : 25 - 90 : 10; (C) is a polymer segment comprising the same monomers in a wt. ratio of 75 : 25 - 0 : 100; X is the residue of coupling agent or polyfunctional organic Li cpd.; and n = 1 - 5. It comprises, as a whole, the aromatic vinylic hydrocarbon and the conjugated diene in a wt. ratio of 60 : 40-95: 5 and has a no. ave. mol. wt. of 30000-500000. Prepn. of the copolymer is also claimed.

USE/ADVANTAGE - The block copolymer has a high impact resistance, rigidity, stretchability at a lower temp., resistance against environmental disruption and blow moulding workability. Used as a heat shrinkable film for protecting glass bottles.

0/0

Derwent Class: A18; A92; L01

International Patent Class (Main): C08F-297/04

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 平2-49014

⑬ Int. Cl. ⑭ 識別記号 ⑮ 庁内整理番号 ⑯ 公開 平成2年(1990)2月19日
 C 08 F 297/04 MRE 6609-4 J

審査請求 有 発明の数 1 (全12頁)

⑭ 発明の名称 ブロック共重合体の製造法

⑪ 特願 平1-180284
 ⑫ 出願 昭59(1984)4月21日
 ⑬ 特願 昭59-79336の分割

⑭ 発明者 白木 利典 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑭ 発明者 須田 義和 神奈川県川崎市川崎区夜光1丁目3番1号 旭化成工業株式会社内

⑭ 出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

⑭ 代理人 弁理士 豊田 善雄 外1名

明細書

1. 発明の名称

ブロック共重合体の製造法

2. 特許請求の範囲

炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として、ポリマー構造が、

(イ) A - B - C

(ロ) A - B - C - A

(ハ) A - B - C - B - A

(ニ) B - A - C - B - A

(ホ) C - B - A - C - B - A

(ヘ) A - C - B - A - C - B - A

(ト) A - C - B - A - B - C - A

(チ) (A - B - C) $\xrightarrow{n+1}$ X

(リ) (B - A - C) $\xrightarrow{n+1}$ X

(タ) (A - B - C - A) $\xrightarrow{n+1}$ X

(ル) (A - B - C - B - A) $\xrightarrow{n+1}$ X

(タ) (B - A - C - B) $\xrightarrow{n+1}$ X

(ワ) (B - A - B - C) $\xrightarrow{n+1}$ X

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素と共にジエンの重量比が90/10を超え、100/0以下の範囲の重合体セグメント、Bはビニル芳香族炭化水素と共にジエンの重量比が75/25を超え、90/10以下の範囲の重合体セグメント、Cはビニル芳香族炭化水素と共にジエンの重量比が75/25以下、0/100以上の範囲の重合体セグメントを示す。Xはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の残基を示す。nは1~5の整数である。)

のいずれかで表わされ、数平均分子量が30,000~500,000、全體としてのビニル芳香族炭化水素と共にジエンとの重量比が80/10~16/5であるブロック共重合体を製造するにあたり、

(a) 各セグメント形成のための仕込モノマー中のビニル芳香族炭化水素含有量を、上記各重合体セグメントに対応するビニル芳香族炭化水素含有量の範囲内とし、

(b) 金仕込モノマーに占めるセグメントAに対応する部分のモノマー総量(A')が20~80重量部、セグメントBに対応する部分のモノマー総量(B')が10重量部以上、セグメントCに対応する部分のモノマー総量(C')が10重量部以上、B' と C' の合計量が20~60重量部(但し $A' + B' + C' = 100$ 重量部)であり、

(c) セグメントBは、上記組成比のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を

(i) 直合系に連続的に供給して直合する及び/又は

(ii) 金仕込モノマー100重量部に対して0.001~10重量部の活性化合物或はランダム化剤の存在下で直合し、

しかもセグメントAに隣接して形成させることを特徴とするブロック共重合体の製造法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、耐衝撃性、剛性、低温延伸性、耐環境

破壊性及び中空成形性に優れたブロック共重合体の製造法に関する。

【従来の技術】

従来より有機リチウム化合物を触媒としてビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを共重合することにより、種々の特性を有するブロック共重合体の得られることが知られている。特に、ビニル芳香族炭化水素の含有量が比較的に多いブロック共重合体樹脂の場合には、条件を選定することにより透明で優れた耐衝撃性を有するブロック共重合体が得られ、これらは食品包装容器分野を中心に最近その使用量が増加する傾向にある。かかるブロック共重合体樹脂の製造方法としては、たとえば特公昭38-19288号、特公昭47-3262号、特公昭47-24916号、特公昭48-4108号、特公昭58-11448号公報などに示される方法が提案されている。しかしながら、これらの方法では透明で比較的耐衝撃性の良好なものが得られるものの、低温延伸性及び耐環境破壊性に劣り、これらの方法で得られたブロック共重合体を延伸加工して熱収縮性フィ

ルムとして使用する場合に、低温での収縮率が低いとか、該熱収縮性フィルムでガラスピトルなどの物品を被覆した場合にフィルムにクラックが入るという問題を有し、その改良が望まれている。

【発明が解決しようとする課題】

本発明は、耐衝撃性、剛性、低温延伸性及び耐環境破壊性を改良するため、これらの物性の改良に要求されるブロック共重合体の構造を解明し、上記各種物性が改良されたブロック共重合体の製造方法を提供するものである。

【課題を解決するための手段及び作用】

本発明は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が75/25を超える、80/10以下である重合体セグメントをビニル芳香族炭化水素重合体セグメントに隣接して存在させた構造とすることにより上記問題点を解決しうることを見い出したことに藉るものである。

即ち、本発明は、

炭化水素樹脂中、有機リチウム化合物を開始剤

として、ポリマー構造が、

- (イ) A-B-C
- (ロ) A-B-C-A
- (ハ) A-B-C-B-A
- (ニ) B-A-C-B-A
- (ホ) C-B-A-C-B-A
- (ヘ) A-C-B-A-C-B-A
- (ト) A-C-B-A-B-C-A
- (チ) (A-B-C) $\xrightarrow{n+1} X$
- (リ) (B-A-C) $\xrightarrow{n+1} X$
- (ヌ) (A-B-C-A) $\xrightarrow{n+1} X$
- (ル) (A-B-C-B-A) $\xrightarrow{n+1} X$
- (ヲ) (B-A-C-B) $\xrightarrow{n+1} X$
- (ワ) (B-A-B-C) $\xrightarrow{n+1} X$

(上式において、Aはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が80/10を超える、100/0以下の範囲の重合体セグメント、Bはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が75/25を超える、

90/10以下の範囲の重合体セグメント、Cはビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が75/25以下、0/100以上の範囲の重合体セグメントを示す。Xはカップリング剤の残基または多官能有機リチウム化合物の残基を示す。nは1~5の整数である。)

のいずれかで表わされ、数平均分子量が10,000~500,000、全体としてのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が80/40~95/5であるブロック共重合体を製造するにあたり、

- (a) 各セグメント形成のための仕込モノマー中のビニル芳香族炭化水素含有量を、上記各重合体セグメントに対応するビニル芳香族炭化水素含有量の範囲内とし、
- (b) 仕込モノマーに占めるセグメントAに対応する部分のモノマー総量(A')が20~80重量部、セグメントBに対応する部分のモノマー総量(B')が10重量部以上、セグメントCに対応する部分のモノマー総量(C')が10重量部以上、B' と C' の合計量が20~

80重量部(但しA' + B' + C' = 100重量部)であり、

(c) セグメントBは、上記組成比のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を

(1) 重合系に連続的に供給して重合する及び/又は

(2) 仕込モノマー100重量部に対して0.001~10重量部の極性化合物成はランダム化剤の存在下で重合し、

しかもセグメントAに隣接して形成させることを特徴とするブロック共重合体の製造法に関する。

本発明の方法で得られるブロック共重合体は低温延伸性に優れるため低温での1軸延伸又は2軸延伸が容易であり、低温収縮性の優れたフィルムが得られる。本発明の方法で得られるブロック共重合体から作製された熱収縮性フィルムは低温で優れた収縮性、或は高温でも短時間で優れた収縮性を有するため、収縮包装工程において高温で長時間加熱すると変質や変形を生じる様な物品の包装に用いられる。

又、例えば生鮮食料品やプラスチック成形品等の包装、例えば生鮮食料品やプラスチック成形品等の包装に適する。又上記熱収縮性フィルムは耐衝撃性に優れる点を生かしてガラスピトル等、破壊時に破片が飛散し易い物品の被覆としても利用できる。更に、上記熱収縮性フィルムは耐環境破壊性に優れ、熱収縮性フィルムで被覆した物品を気温や温度変化の激しい屋外環境下に放置しても破壊しにくいという特長を有する。特に、被覆される物品が金属、磁器、ガラス、ポリエチレン系樹脂などのように特性、例えば熱膨張率や吸水性などが極めて異なる材質で構成されている場合には、従来の熱収縮性フィルムでは被覆後の耐環境破壊性が劣り、容易にフィルムにクラックが入るという欠点を有していたが、本発明の方法で得られるブロック共重合体から得た熱収縮性フィルムを用いた場合にはこの様な問題がなく、長期の自然環境下における放置に耐える。従って上記の熱収縮性フィルムはかかる利点を生かして、上記の様な材質で構成される容器類のラベルなどの用途によりわり好適に利用できる。

又、本発明の方法により得られるブロック共重合体は、射出成形、射出中空成形により種々の成形品を作ることができる。更に、本発明の方法により得られるブロック共重合体から押出成形、インフレーション成形などの方法により成形されたフィルム、シートはそのままでは圧空成形や真空成形などの方法により更に二次加工して種々の用途に用いることができる。

又、本発明の方法により得られるブロック共重合体は中空成形性に優れ、表面光沢及び透明性の良好な中空成形品が得られる。一般にブロック共重合体は中空成形性に劣り、成形時に溶融パリソン自体に波立を生じたり成はサメ肌を生じる現象(シーリング或はメルトフラクチャー)を生じたり、更にこれらの欠点を改良するためにメルトフローを高くすると溶融パリソンが自立により垂れる現象(ドローダウンと呼ばれる)を生じ易いが本発明の方法により得られるブロック共重合体ではこれらの問題点が改良される。

以下、本発明を詳細に説明する。

本発明の方法により得られるブロック共重合体は、前記で表わされるポリマー構造を有し、ビニル芳香族炭化水素含有量が90重量%を超える、好ましくは92~100重量%、更に好ましくは100重量%の重合体セグメントAと、ビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%を超える、80重量%以下、好ましくは80重量%を超える、87重量%以下である重合体セグメントBと、ビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%以下、好ましくは60~0重量%、更に好ましくは60~30重量%の重合体セグメントC(ビニル芳香族炭化水素含有量が0重量%の場合には、該重合体セグメントは共役ジエン単独重合体セグメントに対応する)とをそれぞれ有するビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体である。セグメントAのビニル芳香族炭化水素含有量が90重量%以下であれば剛性が劣り、セグメントBのビニル芳香族炭化水素含有量が上記範囲外であれば低温延伸性、耐環境破壊性、中空成形性に劣るため好ましくない。又、セグメントCのビニル芳香族炭化水素含有量が75重量%を

超える場合は耐衝撃性が劣る。本発明の方法で得られるブロック共重合体は、全体としてのビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの重量比が80/40~95/5、好ましくは85/35~80/10である。ビニル芳香族炭化水素の量が80重量%未満の場合には剛性が劣り、85重量%を超えると耐衝撃性が劣るため好ましくない。又、本発明の方法で得られるブロック共重合体中に占める各セグメントの割合は、セグメントAに対応する部分の総量(A')が20~80重量部、好ましくは30~70重量部、セグメントBに対応する部分の総量(B')が10重量部以上、好ましくは15~40重量部、セグメントCに対応する部分の総量(C')が10重量部以上、好ましくは15~65重量部、B' + C'の合計量が20~80重量部、好ましくは30~70重量部(但しA' + B' + C' = 100重量部)である。A'又はB' + C'の割合が上記範囲から逸脱する場合には、剛性又は耐衝撃性が劣る。又B'が10重量%未満の場合には低温延伸性、耐環境破壊性、中空成形性に劣るため好ましくない。

は耐衝撃性が劣るため好ましくない。更に、上記セグメントBはセグメントAに隣接して存在しなければならない。セグメントBがセグメントAに隣接していない場合には、低温延伸性、耐環境破壊性、中空成形性に劣る。セグメントBが、この様な性能を付与する上で極めて有効であることは従来の知見からは全く予見できないことであった。

尚、セグメントAにおけるビニル芳香族炭化水素のブロック率は80重量%を超えること、好ましくは80重量%以上であることが耐環境破壊性に優れたブロック共重合体を得る上で好ましい。

本発明のブロック共重合体において、セグメントBが低温延伸性の点で効果的な作用を示すのは、セグメントBの存在によりセグメントAのガラス転移温度が低温側にシフトするためと考えられる。ブロック共重合体がステレン・ブタジエンブロック共重合体の場合、セグメントBがない場合にはポリスチレンブロックに起因するガラス転移温度が約80°C以上に現われるが、セグメントB

が存在する場合には、約87°C以下、一般に約80~85°Cに現われる。従って、ポリスチレンブロックに起因するガラス転移温度が約87°C以下に現われるか否かを調べることにより、本発明で規定する範囲内のブロック共重合体であることを確認できる。尚、ここで云うガラス転移温度とは、パイプロン例えば東洋ポールドウイン社製レオパイプロンDDV-3型により測定した動的粘弾性の動的弾性率(E')の変曲点から求めた温度である。

本発明の方法で得られるブロック共重合体の構造は、以下の如き構造のものが挙げられる。

- (イ) A-B-C
- (ロ) A-B-C-A
- (ハ) A-B-C-B-A
- (ニ) B-A-C-B-A
- (ホ) C-B-A-C-B-A
- (ヘ) A-C-B-A-C-B-A
- (ト) A-C-B-A-B-C-A
- (チ) (A-B-C) $\overbrace{\dots}^n$ X

(リ) $(B - A - C)_{n+1} - X$
 (ヌ) $(A - B - C - A)_{n+1} - X$
 (ル) $(A - B - C - B - A)_{n+1} - X$
 (ヲ) $(B - A - C - B)_{n+1} - X$
 (ワ) $(B - A - B - C)_{n+1} - X$

(上式において、Xは四塩化ケイ素、エポキシ化大豆油、有機カルボン酸エステルなどのカップリング剤の強基または多官能有機リチウム化合物の開始剤の残基を示す。nは1～5の整数である。)

本発明の方法で得られるブロック共重合体は、本発明で規定する条件を満足する2種以上の構造の異なるブロック共重合体の混合物であってもよい。又、セグメントA、B或はCがビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの共重合部分を含む場合その部分におけるビニル芳香族炭化水素の分布は均一であってもテーパー状であってもよい。更に、セグメントA、B或はCは、それぞれ各セグ

メントの端ちゅうに含まれる重合体であってビニル芳香族炭化水素の異なる重合体をその部分に2つ以上含んでいてもよい。本発明の方法で得られるブロック共重合体の数平均分子量は、30,000～500,000、好ましくは50,000～350,000である。

本発明において、ビニル芳香族炭化水素としてはステレン、o-メチルステレン、p-メチルステレン、p-tert-ブチルステレン、1,3-ジメチルステレン、2-メチルステレン、ビニルナフタレン、ビニルアントラセンなどがあるが、特に一般的なものとしてはステレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以上混合して使用してもよい。共役ジエンとしては、1対の共役二重結合を有するジオレフィンであり、たとえば1,3-ブタジエン、2-メチル-1,3-ブタジエン(イソブレン)、2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン、1,3-ペンタジエン、1,3-ヘキサジエンなどであるが、特に一般的なものとしては1,3-ブタジエン、イソブレンが挙げられる。これらは1種のみならず2種以

上混合して使用してもよい。

本発明で規定するブロック共重合体は炭化水素溶媒中、有機リチウム化合物を開始剤として重合することにより得られる。

炭化水素溶媒としてはブタン、ベンタン、ヘキサン、イソベンタン、ヘブタン、オクタン、イソオクタン等の脂肪族炭化水素、シクロベンタン、メチルシクロベンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン、エチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、或はベンゼン、トルエン、エチルベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素などが使用できる。有機リチウム化合物は、分子中に1個以上のリチウム原子を結合した有機モノリチウム化合物であり、例えばエチルリチウム、n-ブロピルリチウム、イソブロピルリチウム、n-ブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、tert-ブチルリチウム、ヘキサメチレンジリチウム、ブタジエニルジリチウム、イソブレニルジリチウムなどがあげられる。有機リチウム化合物は、重合前に全量添加しても、或は重合途中で分送してもよい。

本発明の方法において、得られるブロック共重合体の各セグメント形成のための仕込モノマー組成は、各重合体セグメントに対応するビニル芳香族炭化水素含有量の範囲内の組成のモノマーが使用される。即ち、セグメントAの形成においては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が80/10を超え、100/0以下の範囲のモノマー、セグメントBの形成においては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が75/25を超え、90/10以下の範囲のモノマー、セグメントCの形成においては、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンの重量比が75/25以下で、0/100以上の範囲のモノマーが使用される。又、各セグメント形成のための仕込モノマー量は、セグメントAの形成においてはセグメントA形成用モノマーの總量として前記A'の範囲内、セグメントBの形成においてはセグメントB形成用モノマーの總量として前記B'の範囲内、セグメントCの形成においてはセグメントC形成用モノマーの總量としての前記C'の範囲内である。セグメントA及びCを形成

するためのモノマーを重合系内に供給する方法は特に制限ではなく、重合系内に連続的に供給してもよいし、モノマーを一度に供給したり、モノマーの一部を数回に分けて供給してもよい。一方、セグメントBを形成するためのモノマーは、前記組成比のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を、

(i) 重合系に連続的に供給して重合する

及び/又は

(ii) 金仕込モノマー100重量部に対して0.001～10重量部、好ましくは0.01～5重量部の極性化合物成はランダム化剤の存在下で重合し、

しかもセグメントAに隣接して形成される。セグメントBの形成において、上記(ii)の条件下で前記(i)のモノマー供給方法を使用しない場合には、モノマーを一度に供給しても、又モノマーの一部を数回に分けて供給してもよい。尚、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとの混合物を重合系に供給して重合する場合、ビニル芳香族炭化水

素と共にセグメントBが形成される限り、いかなる方法でもよい。例えば、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンを予め混合してその混合物を重合系に供給してもよいし、成は、ビニル芳香族炭化水素と共役ジエンをそれぞれ別々の供給口より重合系に供給しながら、重合系内でそれらのモノマーを混合すると同時に共重合させてもよいし、又に一方のモノマーを重合系内に全量供給したのち、そのモノマーの重合が完了するまでに、他方のモノマーを重合系内に供給して共重合してもよい。

本発明の方法に用いる極性化合物やランダム化剤としては、エーテル類、アミン類、チオエーテル類、ホスホルアミド、アルキルベンゼンスルホン酸塩、カリウムまたはナトリウムのアルコキシドなどがあげられる。適当なエーテル類の例はジメチルエーテル、ジエチルエーテル、ジフェニルエーテル及びテトラヒドロフラン、ジエチレン

リコールジメチルエーテル、ジエチレンクリコールジブチルエーテルである。アミン類としては第三級アミン、例えばトリメチルアミン、トリエチルアミン、テトラメチルエチレンジアミンの外、環状第三級アミンなども使用できる。ホスフィン及びホスホルアミドとしてはトリフェニルホスフィン及びヘキサメチルホスホルアミドがある。ランダム化剤としてはアルキルベンゼンスルホン酸カリウムまたはナトリウム、カリウムまたはナトリウムブトキシドなどがあげられる。これらの極性化合物又はランダム化剤は重合反応の開始前に添加してもよいし、セグメントB部分の重合前に添加してもよい。セグメントBの形成における前記要件は、ブロック共重合体に低過延性及び耐環境破壊性を付与する上で極めて重要である。

本発明の方法において、重合温度は一般に-40℃ないし150℃、好ましくは40℃ないし120℃である。重合に要する時間は条件によって異なるが、通常は48時間以内であり、特に好適に

は1ないし10時間である。また、重合系の雰囲気は窒素ガスなどの不活性ガスをもって置換することが望ましい。重合圧力は、上記重合温度範囲でモノマー及び溶媒を液相に維持するに充分な圧力の範囲で行えばよく、特に限定されるものではない。さらに重合系内には触媒及びリビングポリマーを不活性化させるような不純物、たとえば水、酸素、炭酸ガスなどが混入しないように留意する必要がある。

この様にして得られたブロック共重合体のリビングポリマーは、水、アルコール類、二酸化炭素などの重合停止剤を活性末端を不活性化せしめるのに充分な量を添加することにより不活性化される。この際、重合停止剤として二酸化炭素、アルキレンオキサイド、アルキレンスルフィド等を反応させるなど重合停止剤を選択することにより、末端に- OH 、- SH 、- COOH 、- COOC 、- SO_3H 、- CO_2H 等の種々の官能基を末端に有するブロック共重合体を得ることができる。ブロック共重合体には必要に応じて耐熱性、耐候性等を向上させ

る目的で各種の安定剤を加えることも可能である。

得られたブロック共重合体溶液よりブロック共重合体を回収する方法には、例えばメタノール等の沈殿剤を用いて沈殿させてブロック共重合体を回収する方法、溶液を加熱して溶媒を蒸発させて共重合体を回収する方法、更にブロック共重合体溶液を水に分散させ、水蒸気を吹き込んで溶媒を加熱留去して共重合体を回収する方法など従来公知の任意の方法が採用できる。

本発明の方法により得られるブロック共重合体には、本発明で規定する範囲外のビニル芳香族炭化水素含有量が10～95重量%のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体樹脂、ビニル芳香族炭化水素含有量が80重量%未満のビニル芳香族炭化水素と共役ジエンとのブロック共重合体エラストマー、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーの重合体、前記のビニル芳香族炭化水素系モノマーと他のビニルモノマー、例えばエチレン、プロピレン、ブチレン、塩化ビニル、塩化

ビニリデン、酢酸ビニル、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリロニトリル等との共重合体、ゴム変性耐衝撃性スチレン系樹脂(HIPS)等から選ばれる少なくとも1種の重合体を配合して剛性や耐衝撃性等を改良することができる。

本発明の方法により得られるブロック共重合体には目的に応じて種々の添加剤を添加することができる。好適な添加剤としては10重量部以下のクマロシーインデン樹脂、テルペン樹脂、オイル等の軟化剤、可塑剤があげられる。また、各種の安定剤、顔料、ブロッキング防止剤、耐電防止剤、滑剤等も添加できる。尚、ブロッキング防止剤、滑剤、耐電防止剤としては、例えば脂肪族アミド、エチレンビスステアロアミド、ソルビタンモノステアレート、脂肪族アルコールの飽和脂肪酸エステル、ペンタエリスリトール脂肪酸エステル等、又紫外線吸収剤としては、*p*-*t*-ブチルフェニルサリシレート、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリシアゾール、2-(2'-ヒドロキ

シ-3'-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-6-クロロベンゾジトリアゾール、2,5-ビス-[5'-*t*-ブチルベンゾキサゾリル-(2)]チオフェン等、「プラスチックおよびゴム用添加剤実用便覧」(化学工業社)に記載された化合物類が使用できる。これらは一般に0.01～5重量%、好ましくは0.1～2重量%の範囲で用いられる。

本発明の方法により得られるブロック共重合体は、透明でかつ優れた耐衝撃性を有し、各種成形品の成形素材として用いることができる。すなわち、本発明の方法により得られるブロック共重合体は、そのままで或は着色して通常の熱可塑性樹脂と同様の加工手段によって、シート、フィルムなどの押出成形品並びにそれらを真空、圧空などによって熱成形した成形品、具体的には食品容器包装類、プリスター包装材、青果物、菓子類の包装フィルムなど広範な容器包装材分野に使用することができる。そのほか、射出成形、吹込成形方法などによる玩具、日用品、食品包装容器、雑貨、弱電部品の分野など、通常の汎用熱可塑性

樹脂がもちいられる用途に使用することができる。

特に好ましい用途としては、本発明で規定するブロック共重合体の1軸延伸フィルムに文字や図案を印刷した後、プラスチック成形品や金属製品、ガラス容器、磁器等の被包装体表面に熱収縮により密着させて使用する、いわゆる熱収縮性ラベル用素材としての利用があげられる。とりわけ、本発明の方法により得られるブロック共重合体から得た1軸延伸熱収縮性フィルムは収縮特性及び耐環境破壊性に優れるため、高温に加熱すると変形を生じる様なプラスチック成形品の熱収縮性ラベル素材の他、熱膨張率や吸水性などが本発明の方法により得られるブロック共重合体とは極めて異なる材質、例えば金属、磁器、ガラス、紙、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテンなどのポリオレフィン系樹脂、ポリメタクリル酸エステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブレンテレフタレートなどのポリエステル系樹脂、ポリアミド系

樹脂から選ばれる少なくとも1種を構成素材として用いた容器の熱収縮性ラベル素材として好適に利用できる。尚、本発明の方法により得られるブロック共重合体を用いた熱収縮性ブロック共重合体フィルムが利用できるプラスチック容器を構成する材質としては、上記の樹脂類の他、ポリスチレン、ゴム変性耐衝撃性ポリスチレン(HIPS)、ステレン-アクリロニトリル共重合体、ステレン-無水マレイン酸共重合体、アクリロニトリル-ブタジエン-スチレン共重合体(ABS)、メタクリル酸エステル-ブタジエン-スチレン共重合体(MBS)、ポリ塩化ビニル系樹脂、ポリ塩化ビニリデン系樹脂、フェノール樹脂、ユリア樹脂、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂、シリコーン樹脂などを挙げることができる。これらプラスチック容器は2種以上の樹脂類の混合物でも、複層体であってもよい。

【発明の効果】

本発明の方法により得られるブロック共重合体は、低温延伸性に優れるため延伸が容易で低温収

縮性が優れ、また高温でも短時間で優れた収縮性を示すフィルムとすることができます、良好な剛性を有するため各種容器類のラベルなどの用途にとりわけ好適に使用でき、また、耐衝撃性に優れるため破壊時に破片が飛散し易い物品の被覆に適し、耐環境破壊性に優れるため、長期の自然環境下における放置にも耐え得る。

また、本発明の方法により得られるブロック共重合体は射出成形、中空成形、押出成形、インフレーション成形などの方法により種々の成形品、フィルム或はシートとすることができる。

特に本発明の方法により得られるブロック共重合体は中空成形性に優れることから、押出プローフ法、射出プローフ法、射出・押出プローフ法、シート・押出プローフ法、シートプローフ法、コールドバリソング法などの方法により各種中空成形品を得ることができる。

【実施例】

以下に実施例を示し、本発明をより具体的に説明するが、本発明の範囲をこれらに限定するもの

ではないことはいうまでもない。

実施例1～7及び比較例1～8

シクロヘキサン槽中にn-ブチルリチウムを触媒として、ポリマー構造がA-B-C-B-Aの一般式で表示されるブロック共重合体を製造した。

窒素ガスで内部置換したステンレス製の攪拌器付き重合器にシクロヘキサン125重量部を仕込み、内温を約70℃に設定した後n-ブチルリチウムを0.05重量部添加し、ステレン23重量部を含有するシクロヘキサン溶液を定量ポンプで連続的に30分かけて供給し、重合させた。その後10分間重合系内の温度を約70℃に保持してモノマーを実質的に完全に重合した。次にステレン12.5重量部とブタジエン3重量部を含有するシクロヘキサン溶液を定量ポンプで連続的に20分かけて供給し、重合させた。その後10分間重合系内の温度を約70℃に保持してモノマーを実質的に完全に重合した。そして次にステレン9重量部とブタジエン14重量部を含有するシクロヘキサン溶液を定量ポンプで

連続的に30分かけて供給し、供給終了後10分間重合系内の温度を約70℃に保持してモノマーを実質的に完全に重合した。更にステレン12.5重量部とブタジエン3重量部を含有するシクロヘキサン溶液を定量ポンプで連続的に20分かけて供給し、供給終了後10分間重合系内の温度を約70℃に保持してモノマーを実質的に完全に重合した。最終にステレン23重量部を含有するシクロヘキサン溶液を定量ポンプで連続的に30分かけて供給し、供給終了後10分間重合系内の温度を約70℃に保持してモノマーを実質的に完全に重合した。その後重合液にメタノール2重量部を加えて重合を停止させ、次いで安定剤として2,6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノールヒトリスノニルフェニルフェニルフェノリトをそれぞれ0.6重量部添加した。(得られたブロック共重合体のポリマー番号を①とする。)

上記と同様の方法により第1表に示した如法に従い、ポリマー構造がA-B-C-B-A、A-C-B-A、及びA-C-A-C-Aの一般式で表示されるブロック共重合体を製造した。

尚、触媒量は最終的に得られるブロック共重合体のメルトフローインデックス (JIS K 6870に準拠。G条件) が約5になる様に調整した。(得られたブロック共重合体のポリマー番号を②～⑩とする。)

次に、シクロヘキサン浴媒中n-ブチルリチウムを触媒として第2表に示した処法に従い、各重合ステップで使用するモノマーを重合ステップ毎に全量一度に重合器にフィードし、しかもランダマイザーとしてテトラヒドロフランを全使用モノマー100重量部に対して約1.6重量部使用するモノマー逐次添加方式によりポリマー構造がA-C-B-A及び(A-B-C)-SIの一般式で表示されるブロック共重合体を製造した。尚、ブロック共重合体⑤は、ステップ3の重合が終了した後、使用したn-ブチルリチウムに対して1/4モルのSiCl₄を添加してカップリング反応させることにより製造した。(得られたブロック共重合体のポリマー番号を⑪～⑯とする。)

次に第3表及び第4表の配合処法に従い、ブ

ロック共重合体又はブロック共重合体組成物を40mmφ押出機を用いて200℃で厚さ0.25mmのシート状に成形し、その後、ブロック共重合体は5倍、ブロック共重合体組成物は4倍にテンターで横軸に1軸延伸して厚さ約50μ～80μのフィルムを作製した。この際、テンター内の温度は各ブロック共重合体から1軸延伸フィルムが延伸時に破断を生じることなく安定に製造できる最低温度に設定した。

次に各ブロック共重合体及びブロック共重合体組成物のフィルムの延伸方向における引張弾性率、バンクチャーチ強度及び延伸方向における80℃の熱収縮率を測定した。その結果、本発明のブロック共重合体から得たフィルムは良好な剛性、耐衝撃性及び収縮率を示すことが明らかになった。尚、これらのフィルムは、いずれも延伸方向と直交する方向における80℃の熱収縮率が5%未満であった。又、いずれも透明なフィルムであった。

次に上記の様にして得られた各ブロック共重合

体及びブロック共重合体組成物のフィルムに文字及び模様を印刷した後、延伸した方向を円周方向に、そして延伸処理を施していない方向を縦方向にして円筒状の熱収縮性ラベルを作製し、それをシュリンクラベル自動機によりガラスボトルにかぶせ、約180℃の温度にコントロールされた収縮トンネルを通過させて熱収縮させた。収縮トンネルの通過時間は、各熱収縮性ラベルがガラスボトル表面にタイトに接触するようにコントロールしたが、80℃の熱収縮率が低いものほど長時間を要した。尚、比較例5及び6のフィルムは剛性が低く、良好な被覆品が得られなかった。

この様にして、ブロック共重合体から得られたフィルムのガラスボトル被覆品の耐環境破壊性を調べたところ、本発明のブロック共重合体から得たフィルムの被覆品はいずれも良好な性能を有していた。

(以下余白)

第 1 表

ポリマー番号	モノマーの種類	ステップ	1	2	3	4	5	各セグメントのステレン含有量 (wt%)			各セグメントの含有量 (wt%)			ステレン含有量 (wt%)	
			St (注1)	Bd	St	Bd	St	Bd	A	B	C	A'	B'	C'	
①	St Bd	23 0	12.6 3	9 14	12.5 3	23 0	12.5 3	23 0	100	81	40	46	31	23	60
②	St Bd	30 0	5 2.5	10 15	5 2.5	30 0	5 0	30 0	100	67	40	60	75	25	80
③	St Bd	12.6 0	11.5 1	12 16	11.5 1	22.5 0	11.5 0	22.5 0	100	92	40	45	25	30	80
④	St Bd	30.5 0	3.15 0.75	12.7 16.5	3.15 0.75	30.5 0	3.15 0	30.5 0	100	81	41	61	7.8	31.2	80
⑤	St Bd	17 0	31.35 7.5	3.3 5	31.35 7.5	17 0	31.35 7.5	17 0	100	81	40	34	77.7	8.3	80
⑥	St Bd	8 0	27 5	10 10	27 5	8 0	27 5	8 0	100	84	60	16	64	20	80
⑦	St Bd	27 0	0 10	27 0	0 10	28 0	0 0	28 0	100	—	0	80	0	20	80
⑧	St Bd	30 0	9.5 2	6 11	8.5 2	38 0	8.5 0	38 0	100	69	35	80	23	17	85
⑨	St Bd	28 0	8.0 2	15 10	10.2 3	33 0	10.2 0	33 0	100	77	80	53	22	26	85
⑩	St Bd	20 0	0 10.5	13 10	15 3.5	22 0	15 0	22 0	100	81	及び ⁰ ₅₇	42	18.5	39.5	70
⑪	St Bd	40 0	4.5 0.5	7.4 2.0	4.5 0.5	40 0	4.5 0	40 0	100	80	74	80	10	10	88.4
⑫	St Bd	15 0	0 26.5	10 15	15 3.5	15 0	15 0	15 0	100	81	及び ⁰ ₄₀	30	18.5	51.5	55

(注1) St : スチレン, Bd : ブタジエン

第 2 表

ポリマー番号	モノマーの種類	重合ステップ					各セグメントのステレン含有量 (wt%)			各セグメントの総含有量 (wt%)			ステレン含有量 (wt%)
		1	2	3	4	5	A	B	C	A'	B'	C'	
⑬	St Bd	38 0	18 5	8 5	0 10	20 0	100	78	及び ⁰ ₅₅	66	23	21	80
⑭	St Bd	25 0	10 15	20 5	25 0	— —	100	80	40	50	26	26	80
⑮	St Bd	35 0	21 5	19 20	— —	— —	100	81	48	35	26	39	76

第 3 表

	実施例		比較例							
	1	2	1	2	3	4	5	6	7	8
使用したブロック 共重合体の種類	①	②	②	③	④	⑤	⑥	⑦	①	②
最低延伸温度 (°C)	80	85	95	95	100	85	80	85		10
引張弾性率 (注2) (kg/cm ²)	11000	11500	12000	11200	10500	10000	9000>	12000	40mm押出 シートが脱 <良好な延 伸フィルム できます。	6000>
パンクチャー (注3) 衝撃値 (kg·cm/cm)	2500	2300	2000	2200	2800	1000>	>5000	1800		>5000
80°Cの収縮率 (注4) (%)	88	80	25	28	15	95	70	81		75
被覆品の 耐環境破壊性	○	○	×	×	×	×	不可	×		不可

卷四

(注2) JIS X-6732に準據

（注3）JIS P-8134に準拠

(注4) 延伸フィルムを80℃のシリコーンオイル中に5分間浸漬し、式により算出した。

$$\text{热收率} (\%) = \frac{E - E'}{E} \times 100$$

22 : 収縮前の長さ

2'：収縮後の最高

(注5) 热收缩性ラベル被覆品を屋外の自然環境下に4週間放置し、被覆フィルムにミクログラックやヒビ割れを生じたりするか否かを観察した。

○：ミクロクラックやヒビ割れが全く認められない。

×：ミクロクラック又は／及びヒビ割れが認められる。

(注 6) ブロック共重合体組成物の製造にした重合体の組成は第 5 表参照

第 5 表

ポリマー番号	ポリマー構造(注7)	ステレン含有量(wt%)	MI(G)(g/10min)
B-1	S ₆ -B ₆ -S ₆	80	10
B-2	(S ₆ -B ₆) ₅ 1	78	8
B-3	(B ₆ -S ₆) ₅	70	5
B-4	(B ₆ -S ₆) ₅	40	10
B-5	ポリスチレン	100	10
B-6	HIPS (ポリブタジエン含有量B wt%)	—	2

(注7) S₆ はポリスチレンブロック、B₆ はポリブタジエンブロック又はステレン含有量が 50wt% 以下のステレンとブタジエンの共重合体ブロックを示す。

実施例 8 ~ 10

ブロック共重合体④、⑤及び⑥を用いて射出成形品を作製し、得られた成形品を作製し、得られた成形品の物性を第 6 表に示した。

第 6 表

	実施例		
	8	9	10
ブロック共重合体の種類		④	
曲げ弾性率(注8)(kg/cm ²)	17000	13000	10000
アイソット(注9)衝撃強度(kg·cm/cm)	2.1	2.5	3.0
(注10)ロックウェル硬さ(Rスケール)	105	85	95
鉛筆硬さ(注11)	F	B	5B
全光輝(注12)透過率(%)	89	89	89
Haze(注12)(%)	5	6	8

(注8) ASTM D 790に準拠

(注9) JIS K-7110に準拠

(注10) JIS K-7202に準拠

(注11) JIS K-5400に準拠

(注12) JIS K-8714に準拠

実施例 11

ブロック共重合体④、⑤及び実施例 3、6 と同一のブロック共重合体組成物から 10mm の押出機を用いて 200 ℃ で厚さ 1.2mm のシートをそれぞれ作製し、その後真空成形装置を用いて直径 50mm の、高さ 40mm の円筒状のカップを成形した。得られたカップ状成形物にそれぞれ水を 50ml 充てんし、コンクリート面に高さ 1m のところから自然落下させたがカップは破損しなかった。

実施例 12

実施例 1 ~ 6 で使用したものと同じブロック共重合体或はブロック共重合体組成物をそれぞれ押出機を用いシリンダー温度 200 ℃ で倍融パリソンを押出して、該パリソンを割金型内で底部平均壁厚 0.3mm、内容積 200cc の円筒ボトルを成形した。これらのボトルはいずれも表面の肌荒れがなく、光沢、透明性も良好であった。

比較のため同一の成形条件で B-1 及び B-3 のブロック共重合体を用いて円筒ボトルを成形したところ、表面がサメ肌状で光沢もなく、透明性

も劣っていた。

出願人 加化成工業株式会社
代理人 盛 田 喜 雄
〃 渡 辺 敏 介